

⑫ 特 許 公 報 (B2)

昭57-61833

⑤ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 昭和57年(1982)12月27日

C 25 D 5/12
C 23 C 9/00
C 25 D 5/50

101

6575-4K
7333-4K
6575-4K

発明の数 1

(全6頁)

1

2

⑤4 Pb-Sn型合金メッキ鋼板の製造法

⑥特 願 昭55-115967

⑥出 願 昭55(1980)8月25日

⑥公 開 昭57-41396

④昭57(1982)3月8日

⑦発 明 者 樋口征順

北九州市戸畑区沢見1丁目5-7
-208

⑦発 明 者 蒲田稔

北九州市戸畑区椎ノ木16-54

⑦発 明 者 田野和広

中間市大字中間7543-7

⑦発 明 者 藤永実

福岡県宗像郡宗像町日の里7丁目
14-11

⑦発 明 者 伏野哲夫

北九州市戸畑区沢見1-5-30

⑦出 願 人 新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番
3号

⑦代 理 人 弁理士 吉島寧

⑥特許請求の範囲

1 鋼板表面に電気メッキ法により厚さ0.01~
1.00μのNi又はNi合金メッキを施した後、
Pb及びSnを単独に電気メッキ法により重ねメ
ッキし、続いて温度232~450℃で加熱溶融
処理することを特徴とするPb-Sn系合金メツ
キ鋼板の製造法。

2 加熱溶融処理を232℃~327℃で行う特
許請求の範囲第1項に記載するPb-Sn系合金
メッキ鋼板の製造法。

3 鋼板表面に下地メッキ層として電気メッキ法
によりNi又はNi合金メッキを0.01~1μの
厚さ施し、次いで電気メッキ法によりSnメッキ
層を施してからPbメッキを行なつて、温度

232℃~327℃の範囲で加熱溶融処理を行な
う特許請求の範囲第1項に記載するPb-Sn系
合金メッキ鋼板の製造法。

発明の詳細な説明

5 本発明はピンホールの少ないしかも耐食性に優
れた鉛-錫系合金メッキ鋼板の製造法に関するも
のである。

従来からPbとSnの合金メッキ鋼板、所謂タ
ーメッキ鋼板は、その優れた耐食性、加工性、

10 半田性等の利点を有し、ガソリタンク用素材或
いは電気器具用素材として使用されている。特に
Pb-Sn系合金自体の湿潤状態における優れた
耐食性、及び加工性のためガソリタンク用素材
としての用途が著しく多い。特に、最近石油事

15 情の逼迫により、自動車用燃料としてガソリンに
メチルアルコール、エチルアルコール、メチルタ
ーシャリーブチルエーテル等を混入したアルコー
ル含有ガソリン(所謂ガソール)や100%アル
コールが使用される傾向にある。従つて、従来

20 以上にピンホールの少ない、耐食性に優れたPb
-Sn系合金メッキ鋼板の開発が要望されている。
従来から知られているPb-Sn合金メッキ法
のうち、

(1) 溶融メッキ法としてPb-Sn合金の溶融メ
ッキ浴に鋼材料を脱脂、酸洗等の前処理を行な
い、フラックス処理後溶融メッキ浴に所定時間
浸漬後メッキ量調整を行なつて製造されている。
しかし、鋼材表面と溶融Pb-Sn型合金メツ
キ浴は一般に反応性にとほしいため、その反応
性を増加させピンホールを減少させるため鋼材
表面の表面粗度の調整による被表面積の増加、
或いは前処理酸洗の強化等の対策が採られてい
る。又、Pb金属は一般に酸化され易い金属の
ため、メッキ調整時にピンホールを生成し易い。
メッキピンホールにおいても数々の対策が採ら
れている。しかしながら、必ずしも上記の如き
対策だけでは万全とは云い難く、必ずしも充分満

足すべき耐食性が得られているとは云い難い。

- (2) 電気メッキ方法としてPbとSn合金の電気メッキ法による合金メッキ法が知られているが、従来から知られているように、鋼材より貴(カソードイック)な金属の電気メッキ法ではピンホール⁵の発生が避けがたく、PbとSnの合金メッキ法においても同様であり充分満足すべき耐食性が得られているとは云い難い。

本発明は、これらの欠点を改良して、ピンホールの少ない、耐食性の優れたPb-Sn系合金メッキ法に関する。

すなわち、本発明は

- (1) 鋼材表面に下地メッキ層として電気メッキ法によりNiメッキ層或いはNi合金メッキ層を0.01~1 μ の厚さで施し、次いで該表面に電気メッキ法によりPb及びSn金属を単独に重ねメッキを行なつてから、温度232℃以上~450℃の範囲で加熱熔融処理を行ない、鋼表面にNi-Sn系合金被覆層を生成せしめると共に、該合金層表面にPb-Sn系合金被覆層を形成せしめることを特徴とするPb-Sn系合金メッキ鋼材の製造法である。
- (2) 前記重ねメッキ後加熱熔融温度232℃以上~327℃の温度で加熱熔融処理を行ない合金化処理と封孔処理を同時に行なう方法である。
- (3) 鋼材表面に下地メッキ層として電気Niメッキ層を0.01~1 μ の厚さで施し、次いで電気メッキ法によりSnメッキ層を施してからPbメッキを行なつて、温度232℃以上~327℃の範囲の温度で加熱熔融処理を行ない、鋼表面から順にNi-Sn系合金層或いはNi合金とSnとの合金層、Sn濃度の高いPb-Sn系合金層を形成せしめるとともに、表面層がSn濃度の低いPb-Sn系合金或いはPb層からなるPb-Sn系合金メッキ鋼材の製造法である。

次に本発明について詳細に説明する。まず脱脂・酸洗等の前処理により、鋼材表面を電気メッキに適した表面清浄化処理を行なう。Niメッキ或いはNi合金メッキを通常の電気メッキ法により0.01~1 μ の厚さに施すものであるが、Niメッキ方法は特に規定せずワット浴、スルファミン酸浴を用いたNiメッキを行なう。通常(電流密度5~300 A/dm²、浴温:常温~60℃)

で実施される。Niメッキ厚さを0.01~1 μ の厚さにする理由は0.01 μ 未満の厚さでは、Ni-Sn系合金層の生成量が充分でなく、耐食性の向上が顕著でない。又1 μ をこえる厚さでは、効果が飽和すると共に、経済的でなくなるので、1 μ 以下に限定する。又生成するNi-Sn合金層の加工密着性の面からも1 μ 以下に限定することが好ましい。下地としてNiメッキのほかNi-Co, Ni-Snメッキなどが行われる。

次いでPb及びSn金属を各々単独に二層メッキを行なわれるが、Pb金属とSn金属の総和で片面当り10~300 g/m²、好ましくは20~150 g/m²のメッキを行なうのが好ましい。又、PbとSnのメッキ量は、各々被覆層の構成目的に対応して、狙いとする合金化比率になる様にそのメッキ量を任意に変えることが出来る。Pb及びSnメッキ法としては従来のメッキ方法で電気メッキを行なえばよく、特に規定しない。

更に、下地Ni合金メッキとしては、Ni-Co, Ni-Sn系合金メッキ等が行なわれるが、これらのメッキ方法についても特に規定せず、通常行なわれている電気メッキ法により行なわれる。例えばNi-Co系合金メッキにおいては、Niメッキのワット浴にCoを含有せしめたメッキ浴、Ni-Sn系合金メッキにおいてはNiとSnを含有する硫酸塩浴、フッ化物系浴等が用いられ、上記のNiと同様のメッキ条件でメッキが行なわれると共に、その厚さは0.01~1 μ の厚さの下地メッキが行なわれる。この場合もNi下地メッキの場合と同様に、このNi下地合金と上層にメッキされるSnとの加熱熔融処理によつて生成されるNi合金とSnとの合金層の生成量が充分でなく、耐食性の向上が顕著でない。又厚さが1 μ をこえる場合もNi下地メッキの場合と同様の理由で好ましくない。

例えばPbメッキとして、次のメッキ浴及び電解条件で行われる。

Pb(BF ₄) ₂	200~250 g/l
メッキ浴 { Free HBF ₄	20~45 g/l
H ₃ BO ₃	30~45 g/l
電流密度	10~150 A/dm ²

電解条件 { 浴 温 40~50℃

又Snメッキとしては次のメッキ浴及び電解条件

5

で行われる。

フェノールスルホン酸 15 g/l
メッキ浴 { SnSO_4 30 g/l
(フェロスタン浴) ENSA(添加剤) 10 g/l
電流密度 5 ~ 100 A/dm²

電解条件 {

浴 温 40 ~ 50 °C

PbメッキとSnメッキの順序はPbメッキを行なつてからSnメッキを行なつてもよく、又Snメッキを行なつてからPbメッキを行なつてもよいが、以下の理由でSnメッキを行なつてからPbメッキを行なうのが好ましい。

すなわち、加熱熔融処理により短時間でNiメッキ層或いはNi合金メッキ層とSnメッキ層の反応により、Niメッキ或いはNi合金メッキの全部或いは表面の一部が反応して、鋼材表面にNi下地メッキの場合には(Ni-Sn)系合金層或いは(Ni)+(Ni-Sn)系合金層の耐食性が良好なNi-Sn系合金層を生成せしめる。又、Ni合金下地メッキの場合にも、その全部或いは一部がSnメッキ層と反応して耐食性の良好な(下地Ni合金層とSnからなる)合金層或いは(下地Ni合金層)と(下地Ni合金層の一部とSnからなる合金層)を生成せしめるのに有利である。従つて、Ni或いはNi合金→Sn→Pbメッキのメッキ順序の場合には、最表面が化学的に安定なPb被覆層、最下層に下地メッキ層とSnとの反応合金層或いは下地メッキ層とSnとの反応合金層の生成が可能な耐食被覆被覆材料を得ることが出来る。

本発明において加熱熔融処理を行なうことによつて次に示す効果がある。

- (1) PbとSnの合金化処理或いは熔融Sn金属による電気メッキ法により形成されているピンホール部の封孔処理が行われる。
- (2) 鋼材表面にNi又はNi合金とSnとの合金層或いはNi及びNi合金層とこれらのSnとの合金層を形成せしめる。

よつて耐食性の優れたNi-Sn系或いはNi合金-Sn系合金被覆層を鋼材表面に有すると共に、耐食性の著しく優れたPb-Sn系合金被覆鋼板を得ることができる。

加熱熔融処理方法において、加熱熔融処理温度はSnの熔融温度(232 °C) ~ 450 °Cの範囲、

6

好ましくは232 °C ~ Pbの熔融温度すなわち327 °C、特に好ましくは250 °C ~ 315 °Cである。温度が232 °C未満では、Pb及びSnの固体拡散による合金化は可能であるが、合金化処理に長時間要するため好ましくない。又、ピンホール部への熔融金属の溶け込みによる封孔効果が期待できず耐食性の向上効果が得られない。

温度が450 °Cを越えては、Pb及びSn金属が熔融し短時間の合金化処理が可能であるが、Pb或いはSn金属の酸化が著しく、外観変色(Pb…茶褐色、Sn…黄色)をもたらすので好ましくない。又熔融処理後凝固迄の過程において、被覆層が流動しやすく、かつ表面張力が比較的大なるため、何らかの原因で発生した凝固核を中心に凝固しようとするため、平滑な凝固表面が得られない等の欠点を生じる。

従つて、加熱熔融温度は232 ~ 450 °Cの範囲が好ましい。

次に加熱熔融温度が327 °C未満では、熔融したSn金属の拡散によるPb或いはNiとの短時間での合金化処理が可能であると共に、非熔融のPb或いは下地Ni或いはNi合金の電気メッキにより発生したピンホール部の封孔効果が著しく、その耐食性向上が特に優れている。従つて、232 °C以上 ~ 327 °C未満の加熱熔融処理が好ましい、特に処理時間短縮の点から250 °C ~ 315 °Cが好ましい。

加熱熔融処理における雰囲気は特に規定しないが、大気中、非酸化雰囲気、フラックス塗布してからの加熱熔融処理のいずれの方式でもよい。特に、外観の金属光沢を得るためには、非酸化性雰囲気、或いはフラックス塗布後の加熱熔融処理が望ましい。非酸化性雰囲気としてはN₂ ガス、H₂ 5%含有N₂ ガス(Mixガス)等が使用される。

フラックスとしては例えばZnCl₂、ZnCl₂-NH₄Cl、ZnU₂-SnCl₂、フェノールスルホン酸Sn、フェノールスルホン酸と硫酸の混合物等の水溶液が使用される。

濃度は10 ~ 600 g/l、好ましくは30 ~ 450 g/lである。フラックスの塗布方法は、水溶液中に浸漬、スプレー後ロール絞り又は高圧ガスによるワイピングを行ない、そのまま又は乾燥後加熱熔融処理が行われる。ロールコート塗布

7

の場合そのまま又は乾燥後加熱溶融処理が行われる。フラックスの温度は常温～90℃で乾燥温度；50℃～300℃で通常の方法で行われる。

実施例 1

冷延鋼板を脱脂、酸洗を行なつて電気メッキに適した表面清浄化処理を行なつて、鋼板表面に先ず以下の条件でNiメッキを1g/m²施した。

NiSO ₄ · 6H ₂ O	240g/l
メッキ浴 { NiCl ₂ · 6H ₂ O	45g/l
H ₃ BO ₃	30g/l 10
電流密度	12A/dm ²
電解条件 { 電解時間	3秒
温度	45℃

次いで、水洗後各々以下の条件でPbメッキ及びSnメッキを施した。

(a) Pbメッキ	Pb(BF ₄) ₂	250g/l
メッキ浴 {	Free HBF ₄	45g/l
	H ₃ BO ₃	45g/l
	電流密度	20A/dm ²
電解条件 {	電解時間	20秒
	浴温	55℃

(b) Snメッキ	(H ₂ SO ₄ として)	
	フェノールスルホン酸	15 g/l
メッキ浴 { SnSO ₄		30 g/l
	ENSA(添加剤)	10 g/l
	電流密度	10 A/dm ²
電解条件 { 電解時間		8.5 秒
	浴温	40℃

この結果、鋼板表面に片面当り各々、Niメッキ層1g/m²、Pbメッキ層40g/m²、Snメッキ層5g/m²の三層重ねメッキが得られた。上記電気メッキ鋼板を水洗後、20g/lのフェノールスルホン酸Sn水溶液中に浸漬、ロール絞りしてフラックスを塗布、乾燥後、300℃で6秒間加熱溶融処理して、Ni-Sn系合金層3g/m²とPb-7.5%Sn系合金被覆層(約43g/m²)を有するPb-Sn系合金メッキ鋼板が得られた。

実施例 2

冷延鋼板を脱脂、酸洗を行なつて電気メッキに適した表面清浄化処理を行なつて、鋼板表面に先づ以下の条件でNiメッキを3g/m²施した。

メッキ浴 {	スルファミン酸ニッケル	300g/l
	H ₃ BO ₃	30g/l

8

電解条件 {	電流密度	18A/dm ²
	時間	6秒

次いで、水洗後各々以下の条件で、Snメッキを行なつて、更にPbメッキを行なつた。

(A) Snメッキ

メッキ浴 {	フェノールスルホン酸	10g/l
	(H ₂ SO ₄ として)	
	SnSO ₄	40g/l
	H ₂ SO ₄	5g/l
	ENSA(添却剤)	6g/l
電解条件 {	電流密度	30A/dm ²
	電解時間	5.7秒
	浴温	50℃

(B) Pbメッキ

メッキ浴 {	Pb(BF ₄) ₂	120g/l
	Free HBF ₄	30g/l
	H ₃ BO ₃	20g/l
	ハイドロキノン	5g/l
電解条件 {	電流密度	40A/dm ²
	電解時間	5秒
	浴温	40℃

この結果、鋼板表面に80g/m²(片面当り)のPbメッキ層と10g/m²(片面当り)のSnメッキ層の二層メッキが得られた。上記電気二層メッキ鋼板を水洗後温度280℃で3秒間、Mixガス中で加熱溶融処理を行なつて、鋼板表面から順にNiメッキ層、Ni-Sn系合金層(1.5g/m²)、Sn濃度の高い(平均濃度約30%Sn)、表面層はPb被覆層からなる合金メッキ鋼板が得られた。

実施例 3

表面清浄化された冷延鋼板に、実施例のNiメッキ浴を用い12A/dm²で1.8秒間(温度45℃)のNiメッキを施した。次いで水洗後各々以下の条件でSnメッキを行なつてから、更に水洗後Pbメッキを施した。

実施例1のSnメッキ条件に5g/m²のSnメッキを施し、次いで実施例1のPbメッキ浴に添加剤としてAnimal glueを加えたPbメッキ浴を用い、30A/dm²で10秒間のメッキを50℃で行なつて30g/m²のPbメッキを施した。

次いで、大気中で350℃で2秒間加熱溶融処理を行なつて、空冷及びミスト・スプレーにより

9

10

冷却、約 $1.8 g/m^2$ の Ni-Sn 系合金層と約 11% Sn-Pb 系合金被覆層 ($33.8 g/m^2$) を有する Pb-Sn 合金メッキ鋼板を得た。

実施例 4

冷延鋼板を脱脂、酸洗を行なつて電気メッキに適した表面清浄化処理を行なつて、鋼板表面に先づ以下の条件で Ni-Co 系合金メッキ (Ni-50%Co) を $1.2 g/m^2$ 施した。

NiSO₄ · 7H₂O 195 g/l
メッキ浴 { CoSO₄ · 7H₂O 35 g/l
NaCl 15 g/l
電流密度 10 A/dm²
電解条件 { 電解時間 43 秒
浴 温 50℃ *

次いで水洗後各々以下の条件で Sn メッキを行つてから、更に水洗後 Pb メッキを施した。

実施例 1 の Sn メッキ条件で $5 g/m^2$ の Sn メッキを施し、次いで実施例 1 の Pb メッキ浴に添加剤としてにかわを加えた Pb メッキ浴を用い、30 A/dm² で 15 秒間のメッキを 50℃で行なつて $45 g/m^2$ の Pb メッキを施した。

次いで、大気中で 290℃ で 2 秒間加熱熔融処理を行なつて、空冷及びミスト・スプレーにより冷却、約 $25 g/m^2$ の Ni-Co-Sn 系合金層と約 20% Sn-Pb 系合金被覆層 (g/m^2) 及び表面に Pb 被覆層を $43.8 g/m^2$ を有する合金被覆メッキ鋼板を得た。

表 1 本発明の Pb-Sn 系合金メッキ鋼板の性能

塩水噴霧試験による耐食性		ガソリンタンクを対象とした腐食促進試験		アルコール燃料を対象とした腐食促進試験		*** 半
S. S. T	S. S. T	ガソリン (7 部) + 1% NaCl 水 (3 部) 試験期間 3 ヶ月	腐食促進液 (ブローバイガス含有成分) 7 日間	ガソリン (8.9 部) + メチールアルコール (1 部) + 水 (0.1 部) 試験期間 6 ヶ月	ガソリン (8.9 部) + エチルアルコール (1 部) + 水 (0.1 部) 試験期間 6 ヶ月	田 性
72 時間	168 時間					
実施例 1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
" 2	◎	◎	◎	◎	◎	◎
" 3	◎	◎	◎	◎	◎	◎
" 4	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例 1	×	×	×	×	×	◎
" 2	×	×	×	×	×	◎
" 3	◎	○~△	◎	△	○~△	◎

(注) 1. ◎…非常に良好、○…良好、△…やや劣る、×…劣る。

2. * 試験材を絞り比 2 で角筒絞りを行なつて、作成した容器に各腐食液を充填後密封テスト。

3. ** (ホルムアルデヒド 30 ppm + SO₄ 50 ppm + NO₃ 200 ppm + Cl 10 ppm) 含有液…ブローバイガス排液中成分を基にして作成

4. フラックス (ロジンアルコール)、半田 6/4 半田を各々用い、半田 300mg の 300℃ で 30 秒間保定後の半田拡がり面積の測定により評価

比較例

冷延鋼板を表面清浄化処理後、

I 1

Pb (BF ₄) ₂	350 g/l
Sn (BF ₄) ₂	40 g/l
Free HBF ₄	45 g/l
にかわ	0.5 g/l

かなるメッキ浴を用いて合金メッキ法により得た 5
 Pb-20%Snからなる被覆量50 g/m²の
 Pb-Sn系合金鋼板(比較例1)と市販の溶融

I 2

Pb-12.5%Sn系合金被覆鋼板(比較例2)
 を用いた。又、実施例1に於いてNiメッキを施
 さない場合のPb-Sn系合金メッキ鋼板(比較
 例3)も併せ性能評価を行なった。性能試験結果
 を表1に示すように、本発明の製造法によるPb
 -Sn系合金被覆鋼板は性能、特に耐食性に著し
 く優れていた。